

**Composition de Chimie, Filière PC
(XEULC)**

**Rapport de Céline CHIZALLET, Benjamin MONTAIGNAC et
Elise PROVOST, correcteurs.**

Cette épreuve de chimie comporte deux problèmes indépendants. Le premier problème traite des propriétés de liquides ioniques, en faisant appel à des notions de thermodynamique des solutions, de spectroscopie infra-rouge, de thermodynamique des mélanges. Le second problème traite de la synthèse de molécules appartenant à la famille des PPAPS. Ce problème fait appel à des notions de stéréochimie et de réactivités chimiques variées (aromatiques, organomagnésiens, composés éthyléniques...).

Nous notons, par rapport aux années précédentes, et conformément à nos conseils passés, un effort plus marqué des candidats dans le traitement des applications numériques (avec un succès certes inégal). Nous encourageons ces efforts, qui conditionnent généralement la pertinence des réponses qui suivent, d'un point de vue qualitatif comme quantitatif. En revanche, la dimension des grandeurs calculées n'est pas toujours précisée avec rigueur (notamment dans le cas de la constante de Henry).

De trop nombreuses copies restent entachées d'erreurs sur des questions proches du cours. Rappelons que la réussite à l'écrit est conditionnée par une parfaite maîtrise de ces aspects. De plus, les réponses fournies à chaque question doivent être précises et ne pas laisser place au doute.

Nous avons eu toutefois la grande satisfaction de récompenser certaines copies par la note maximale de 20/20, traduisant la capacité de ces candidats : i) à aborder les deux parties du sujet, ii) au sein de chaque partie, à garder une vue d'ensemble des questions posées, afin d'assurer la cohérence des réponses tout au long du sujet, iii) à suivre avec rigueur les guides donnés dans l'énoncé pour la résolution des questions les plus complexes. A cet égard, la lecture attentive de l'énoncé reste une des clés de la réussite à l'épreuve.

Les notes des candidats se répartissent selon les données du tableau suivant :

$0 \leq N < 4$	64	4,72 %
$4 \leq N < 8$	437	32,25 %
$8 \leq N < 12$	612	45,17 %
$12 \leq N < 16$	203	14,98 %
$16 \leq N \leq 20$	39	2,88 %
Total	1355	100 %
Nombre de candidats : 1355		
Note moyenne 9,07		
Écart-type : 3,25		

Nous relevons également 22 copies présentant une note éliminatoire (≤ 2).

Première partie

Dissolution des gaz dans les liquides ioniques

Ce problème est constitué de trois sous-parties. La première sous-partie traite de dosages dans les liquides ioniques, selon plusieurs méthodes analytiques (titrages, spectroscopie). La seconde s'intéresse à la thermodynamique de la solubilité dans les liquides ioniques, et la troisième propose la modélisation des interactions soluté-solvant, à des niveaux de raffinement croissants.

I. Les oxoacides

1.1. Dosages dans les liquides ioniques

1.1.1. AgCl a été largement reconnu.

1.1.2. La réaction de dosage en retour a fréquemment été confondue avec celle de précipitation de AgCl. Les données de l'énoncé permettent le calcul de la constante d'équilibre. Notons qu'une fiole jaugée est un outil de préparation, et non de prélèvement.

1.1.3. L'apparition d'une coloration rouge sang permet de détecter l'équivalence.

1.1.4. et 1.1.5. Si le principe du dosage en retour a bien été compris dans la quantification de la concentration des chlorures résiduels, en revanche sa sous-estimation en présence d'AgCl n'a souvent pas été déduite correctement.

1.1.6. La comparaison des valeurs relatives des constantes des équilibres impliqués permet de discuter l'influence de la quantité d'indicateur coloré.

1.1.7. L'analyse des couples redox impliqués a donné lieu à de nombreuses erreurs dans

l'écriture de la réaction se produisant. Le calcul de la constante d'équilibre requiert la connaissance de la loi de Nernst.

1.1.8. On pouvait remarquer que la pyridine est une base (et régit donc avec les acides de Brønsted et Lewis), HI un acide de Brønsted, SO_3 un acide de Lewis.

1.1.9. Du diiode est consommé, et est le réactif limitant. Ainsi, l'équivalence peut être détectée par la disparition de sa couleur brune en solution, contraste accentué par l'ajout d'empois d'amidon par exemple. La recherche du réactif limitant, menée à bien par certains candidats, à l'aide de calculs numériques des quantités de matière engagées, a été très appréciée.

1.1.10. I_2 est le réactif limitant, ce qui permet de quantifier la concentration d'eau dans le liquide ionique, compte-tenu de la prise d'essai. Les calculs numériques n'ont que trop rarement été menés à leur terme sur cette question.

1.1.11. L'eau dans l'atmosphère peut se dissoudre dans le réactif de Fischer et induire des réactions parasites.

1.1.12. Les liaisons hydrogène entre molécules d'eau permettent d'expliquer ces observations. Si le déplacement vers les bas nombres d'onde a souvent été correctement discuté, en revanche la fusion des deux bandes a été commentée de manière peu pertinente. La distribution de liaisons hydrogène de longueurs et forces variables dans le liquide permet d'expliquer l'élargissement des bandes, aboutissant à leur fusion.

1.1.13. Les molécules d'eau sont donc présentes dans le liquide ionique sous forme de monomères, sans liaison hydrogène entre elles. Il est incorrect de dire qu'elles sont à l'état vapeur, comme cela a été fréquemment invoqué.

1.1.14. Seule l'intensité des bandes étant affectée au cours du temps, cet état d'agrégation est conservé au cours de l'expérience, et la concentration en eau augmente. La loi de Beer-Lambert permet de quantifier l'eau dissoute.

1.1.15. On observe donc un changement d'état d'agrégation (apparition de liaisons hydrogène entre molécules d'eau).

1.1.16. La loi de Van't Hoff permet de déduire une diminution de la solubilité sous l'effet d'une augmentation de température, qui constitue donc un mode d'élimination de l'eau dissoute.

1.1.17. Nous avons noté une confusion très largement partagée par les candidats, en ce qui concerne d'une part le lien entre évolution du désordre et signe de l'entropie de réaction, et d'autre part le lien entre signe de l'enthalpie de réaction, celui de l'entropie de réaction et celui de l'enthalpie libre de réaction. Ceci a amené de nombreux candidats à des conclusions erronées.

1.2. Solubilité des gaz dans les liquides ioniques

1.2.1. Cette opération a pour objectif de s'affranchir des gaz dissous. Peu de candidats ont répondu de manière pertinente à cette question.

1.2.2. Si une saturation de la solution a été invoquée pour expliquer le palier, l'explication de l'évolution linéaire aux faibles pressions partielles a souvent été attribuée à des critères cinétiques plutôt que thermodynamiques. La fugacité tend vers la pression partielle, le coefficient d'activité tend vers 1. Lorsqu'elle a été calculée par analyse graphique de la pente, l'unité de K_H n'a que très rarement été précisée.

1.2.3. Solubilité et constante de Henry évoluent de manière inversement proportionnelle.

1.2.4. On observe ainsi que la solubilité de CO_2 diminue si T augmente, en cohérence avec la loi de Van't Hoff. De nombreux candidats ont produit des réponses incohérentes entre les questions 1.2.3. et 1.2.4.

1.2.5. La plupart des gaz, à l'exception de l'eau et du CO_2 , présentent des constantes de Henry plus importantes dans le liquide ionique que dans les autres solvants. L'eau et du CO_2 présentent donc une solubilité plus élevée dans le liquide ionique que dans les autres solvants. La réponse à cette question a fréquemment manqué de cohérence avec la résolution des questions précédentes.

1.2.6. La polarisabilité semble le critère pertinent.

1.2.7. La solubilité très faible de H_2 dans le liquide ionique ne permet pas de mettre en œuvre la réaction dans ce milieu. La solubilité de l'éthylène a fréquemment été invoquée à tort comme limitante. Une mise en œuvre en phase gaz permet de s'affranchir des problèmes de solubilité, moyennant l'usage d'un catalyseur.

1.2.8. La polarité de l'eau permet d'expliquer sa singularité, ce qui ne permet pas de rationaliser le comportement de CO_2 , apolaire.

1.3. Modélisation des interactions soluté-solvant

1.3.1. Un mélange idéal est un système pour lequel les interactions de paires sont du même ordre de grandeur, en lien avec des structures proches pour A et B. Cela ne correspond pas nécessairement à $V_{AB} = 0$, contrairement à ce qui a été fréquemment rencontré.

1.3.2. L'écriture des potentiels chimiques de A et B, avant et après mélange, permet d'obtenir l'expression de l'enthalpie libre de mélange. Cette question a souvent été correctement traitée.

1.3.3. On en déduit l'entropie de mélange par dérivation. Nous avons noté un certain degré de méconnaissance du signe de la fonction logarithme selon les valeurs de son radical, et, comme précédemment évoqué, du lien entre signe de l'entropie de réaction et évolution du désordre.

1.3.4. On en déduit la nullité de l'enthalpie de mélange, en cohérence avec le caractère idéal du mélange, mais en contradiction avec les données précédentes.

1.3.5. Les molécules en interaction sont structurellement très différentes.

1.3.6. z correspond à la coordinence.

1.3.7. et 1.3.8. Avant mélange, il n'existe aucune paire A-B. Le nombre de paires A-A et B-B est proportionnel à la fraction molaire des espèces, un facteur $1/2$ s'imposant pour éviter le double comptage. Ce facteur a été fréquemment omis. On en déduit U_I .

1.3.9., 1.3.10. et 1.3.11. Après mélange, le composé A interagit avec $z \cdot x_B$ voisins B et $z \cdot x_A$ voisins A. On en déduit les expressions des nombres de paires, et de U_F , comme précédemment.

1.3.12., 1.3.13. et 1.3.14. On en déduit l'expression de l'enthalpie de mélange, qui peut s'exprimer sous la forme demandée. Elle est nulle dans les trois cas particuliers mentionnés, car on se ramène alors au cas du mélange idéal (1.3.13.), ou au cas des corps purs (1.3.14.).

1.3.15. Comme évoqué plus haut (1.1.17.), nombre de candidats considèrent qu'une réaction est favorisée lorsque son enthalpie de réaction est positive, ce qui a amené à une discussion erronée.

1.3.16. On déduit G_F de la définition de l'enthalpie libre de mélange.

1.3.17. Par dérivation, on déduit l'expression des potentiels chimiques. Cette question n'a été correctement traitée que par un nombre restreint de candidats.

1.3.18. et 1.3.19. On en déduit l'expression des coefficients d'activité, par écart au cas du mélange idéal.

1.3.20. L'expression des potentiels chimiques précédente se simplifie par passage aux limites $x_A \rightarrow 1$ et $x_B \rightarrow 0$.

1.3.21. L'écriture de l'égalité des potentiels chimiques de A sous forme vapeur et liquide à l'équilibre permet de déduire la loi de Raoult. Cette question de cours a relativement bien été traitée lorsqu'elle a été abordée.

1.3.22. De même, pour B, on déduit l'expression de la constante de proportionnalité entre la pression partielle de B et sa fraction molaire dans le liquide.

1.3.23. Par passage à la limite $x_B \rightarrow 0$, on déduit l'expression de la constante de Henry.

Nous félicitons les candidats ayant abordé cette sous-partie avec persévérance et justesse, ce qui leur a valu un nombre de points significatifs.

Deuxième partie

Les PPAPS

Cette partie se compose de trois sous-parties. L'énoncé comporte une mention particulière en ce qui concerne le soin porté à l'écriture des formules de Lewis et des formes mésomères. Cette recommandation a été suivie de manière inégale, ce qui a été pris en compte dans la notation. Une bonne écriture de ces formes conditionne généralement la proposition de mécanismes pertinents.

2.1. Préparation du synthon précurseur de la (\pm)-clusianone

2.1.1. Le terme erroné d'« alcylation » a fréquemment été rencontré. L'acylation de Friedel et Crafts a été fréquemment confondue avec l'alkylation du même nom.

2.1.2. et 2.1.3. Ces questions de cours ont donné lieu à un certain nombre d'erreurs. De manière très surprenante, voire alarmante, le terme « catalytique » a été orthographié de manière erronée à de nombreuses occurrences, alors qu'il figure dans l'énoncé. L'intérêt de l'hydrolyse à la fin de la réaction n'est réellement compris et évoqué que par trop peu de candidats.

2.1.4. L'analyse de la présence de substituants activants sur les molécules aromatiques considérées permet de conclure à la moindre réactivité du toluène, qui peut donc être employé comme solvant. Notons que de nombreux candidats ignorent que le toluène est un composé aromatique.

2.1.5. L'addition d'un proton sur le diène, puis la réaction du carbocation avec l'ion bromure permettent d'expliquer la formation du bromure de prényle. Une forme mésomère du carbocation le plus stable doit être invoquée. Un mécanisme radicalaire a souvent été invoqué, alors il n'y a aucun initiateur de radicaux et que la réaction n'est pas menée sous irradiation.

2.1.6. L'analyse détaillée du spectre RMN permet d'identifier l'isomère obtenu.

2.1.7. On en déduit qu'il est obtenu par l'addition de Br^- sur la forme mésomère la plus représentative du carbocation.

2.1.8. Une polymérisation cationique a fréquemment été invoquée, de manière adéquate. Deux isomères sont possibles (trans et cis). Pour les mêmes raisons qu'à la question 2.1.5., une polymérisation radicalaire n'est pas adaptée ici.

2.1.9. L'hydroxyde de potassium joue le rôle de base.

2.1.10. Si la réaction de Williamson a généralement été reconnue, son mécanisme, notamment dans le cas d'un phénol, a été entaché de nombreuses erreurs.

2.1.11. Des mécanismes de substitutions électrophiles aromatiques analogues à une alkylation de Friedel et Crafts (sans catalyseur) ont souvent été invoqués, alors qu'il convient de considérer tout d'abord la déprotonation de fonctions phénols en milieu basique. Les questions précédentes guidaient les candidats à cet égard.

2.2. Synthèse de la (\pm)-clusianone

2.2.1. Les sites électrophiles de la molécule se déduisent de l'analyse de ses formes mésomères, et des électronégativités relatives de C et O.

2.2.2. [I] possède une structure similaire à [A"], les substituants allyles étant remplacés par des substituants prényles et le méthoxy étant remplacé par un hydroxy.

2.2.3. Même remarque qu'en 2.1.11.

2.2.4. Les sites électrophiles de la molécule se déduisent de l'analyse de ses formes mésomères, et des électronégativités relatives de C et O.

2.2.5. La formation du système polycyclique résulte d'une réaction intramoléculaire, avec comme préalable la déprotonation d'une fonction alcool conjuguée, suivi d'une addition 1,4 sur l'aldéhyde α, β -éthylénique.

2.2.6., 2.2.7., 2.2.8. et 2.2.9. Ces questions de cours ont, de manière malheureusement récurrente au fil des années, donné lieu à des erreurs alarmantes. A titre illustratif, nous déconseillons ainsi aux candidats de mettre en œuvre une synthèse magnésienne avec pour desséchant une garde de sodium ou de calcium métallique.

2.2.10. Il s'agit d'une estérification par un anhydride d'acide. Le caractère activant de la DMAP (qui joue alors le rôle de catalyseur) a parfois été invoqué avec justesse.

2.2.11. De nombreuses demi-équations non équilibrées (en atomes et/ou en charges) ont été proposées.

2.2.12. Compte tenu du caractère ionique du solide LiCl, sa dissolution dans le DMSO, solvant polaire, fait intervenir des interactions électrostatiques de type charge – dipôle de forte intensité. Li-Cl a fréquemment été considéré comme une espèce moléculaire polaire.

2.2.13. Si l'exaltation de la nucléophilie de Cl^- a bien été identifiée grâce au pouvoir dissociant du DMSO, la diminution de l'électrophilie de Li^+ par chélation n'a que rarement été invoquée.

2.2.14. En conséquence, une réaction entre l'anion chlorure et le méthyle de l'éther d'énol est envisageable. Le départ d'une molécule de chlorométhane suivi d'une hydrolyse permettent d'aboutir à la clusianone.

2.3. Synthèse de la (-)-hyperibone K

2.3.1. Dans des conditions de contrôle cinétique, l'étape déterminant la sélectivité présente des états de transition diastéréoisomères lorsque la base est chirale (qui présentent donc des énergies différentes), et énantiomères lorsque la base est achirale (qui présentent donc la même énergie). Quelques candidats ont proposé des diagrammes énergétiques fidèles à ces propositions. Très souvent, des diagrammes erronés ont été brouillonnés, faisant appel à des réactifs différents selon les deux voies, avec des produits d'énergies différentes.

2.3.2. Le début de la réaction du système polycyclique est analogue à la formation de la clusianone, la différence porte sur la stéréochimie de l'atome de carbone lié à la fonction aldéhyde.

2.3.3. La déprotonation de la fonction alcool est permise par le LDA. De nombreuses autres réactions acide-base, faisant intervenir des protons moins (voire pas) acides, ont été invoquées par erreur. La forme céto-alcoolate ainsi obtenue est en équilibre avec une forme aldéhyde-énolate (rupture de liaison C-C, rétroaldolisation).

2.3.4. Une addition nucléophile (suivie d'une hydrolyse) de l'organomagnésien mixte sur la forme présentant une fonction aldéhyde peut être invoquée.

2.3.5. Un très grand nombre d'erreurs a été commis sur cette question faisant pourtant appel à des notions de base.

2.3.6. Un carbocation conjugué est formé, par abstraction du groupe OH-

2.3.7. L'atome de carbone doit posséder une réactivité de type nucléophile. Une forme énol permet de réaliser cette formation de cycle.

2.3.8. Le carbocation est localement plan. Une orientation des groupes phényles versus cétone adéquate doit être invoquée pour expliquer l'obtention du produit. La stéréosélectivité peut s'expliquer par des arguments de gêne stérique, et des interactions secondaires.

Comme pour la partie de chimie générale, cette partie a donné lieu à quelques très bonnes compositions.